

⑫ 公開特許公報(A) 平1-272660

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 L 67/00
C 08 K 5/09
C 08 L 67/00
77/00

識別記号

L P G
K J V
L Q U

庁内整理番号

A-8933-4 J
B-8933-4 J
7038-4 J

④ 公開 平成1年(1989)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 ポリアミド樹脂組成物

② 特 願 昭63-101374

② 出 願 昭63(1988)4月26日

⑦ 発 明 者 西 山 昌 男 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑦ 発 明 者 大 槻 薫 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑦ 発 明 者 堅 田 敬 一 郎 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑦ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアミド樹脂5～95重量部および

(B) ポリエステル樹脂95～5重量部

からなる混合物100重量部に対して

(C) テトラカルボン酸二無水物0.01～5重量部を含有することからなるポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、テトラカルボン酸二無水物からなる低吸水性で機械的強度に優れ、剥離性の無い成形品を得ることができるポリアミド樹脂組成物に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする問題点]

ナイロン6やナイロン66で代表されるポリアミド樹脂は、機械的強度、耐摩耗性、耐溶剤性、

耐熱性が優れており、溶融成形性での生産性も良いため、エンジニアリングプラスチックとして機械部品、自動車部品、電気・電子部品などの分野で広く利用されている。しかし、アミド基

(-CONH-)に起因する吸水性があり、吸水すると引張破断伸びや衝撃強度などで表される柔軟性は向上するが、機械的強度が大幅に低下するという欠点があり、また、吸水していない時は柔軟性に欠けるため、用途分野に制限があった。

一方、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートで代表されるポリエステル樹脂も機械的強度や耐薬品性が優れており、かつ、低吸水性であるため、各種分野で利用されている。しかし、低吸水性時のナイロン6やナイロン66などに比べると曲げ強度や曲げ弾性率などが低く、用途によっては使用が限定されることがあった。

従来、ポリアミド樹脂およびポリエステル樹脂の優れた性質を生かし、かつ両者の欠点を補う目的で、両者を溶融ブレンドした樹脂組成物を利用する試みが数多く提案されている。しかし、一般

に、種類の異なる樹脂同士を溶融混合した場合、樹脂同士の分散性が悪く、混合物の機械的強度は両者の混合割合から予測される値より低くなることは良く知られている。通常のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との溶融混合物は、両成分の分散性が悪いため、機械的強度が低く、また、成形品は層状に剥離する現象（剥離性）があるなどの欠点があり、実用化にほど遠いものであった。

従来、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との溶融混合物の上記欠点を改良するため、両成分の混合物に強化材を添加した組成物や分散性改良に有効な化合物を添加した組成物などが提案されている。

例えば、特公昭47-19101号公報、特公昭47-24465号公報、特開昭48-56742号公報、特開昭56-34754号公報、特開昭57-49657号公報などには強化材や充填剤を添加した樹脂組成物が提案されている。これらの方法で得られる樹脂組成物の機械的強度は高くなり、吸水率もポリアミド樹脂に比べ

て低くなるが、成形品が層状に剥離する現象はほとんど改良されていない。

特開昭54-31456号公報、特開昭60-63256号公報、特開昭60-86163号公報、特開昭60-137958号公報などは両樹脂の分散性改良に有効な各種化合物を併用した樹脂組成物が開示されている。これら樹脂組成物は、混合する樹脂同士の分散性は良好であるが、機械的強度の低下は大きく、また、成形品が層状に剥離する現象はほとんど改良されていない。

本発明の目的は、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを主成分とした樹脂組成物で、低吸水性であり、機械的強度に優れ、かつ剥離性の無い成形品を得ることができるポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明の目的を達成するために種々検討した結果、公知のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを混合する際に特定量のテトラカルボン酸二無水物を添加することにより本発明の目的を達成する

ことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、

(A) ポリアミド樹脂5～95重量部および

(B) ポリエステル樹脂95～5重量部

からなる混合物100重量部に対して

(C) テトラカルボン酸二無水物0.01～5重量部を含有することからなるポリアミド樹脂組成物によって、達成できる。

本発明で使用するポリアミド樹脂は公知の射出成形可能なものであって、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸をモノマーとして重合されたものである。

モノマーの具体例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナ

メチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、2,2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどのジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などのジカルボン酸がある。

これらのモノマーより得るポリアミド樹脂の具体例として、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、

ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)およびこれらの共重合ポリアミドなどがある。これらのポリアミド樹脂は単独でも2種類以上を混合しても用いることができる。本発明で使用するポリアミド樹脂としては、これらの中ではナイロン6やナイロン66が特に好ましい。これらの数平均分子量は8000以上あればよく、より好ましくは10000~50000の範囲のものである。

本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂は、グリコールあるいはそのエステル形成性誘導体とジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とをモノマーとして、通常の縮合反応によって得られる樹脂である。

グリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパ

タレンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などを、単独でも、2種類以上を混合しても用いることができる。これらの化合物の中では、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-スチルベンジカルボン酸の単独あるいはこれらの混合物が特に好ましい。

本発明で使用するポリエステル樹脂の数平均分子量は、8000以上あればよく、より好ましくは10000~50000の範囲のものである。

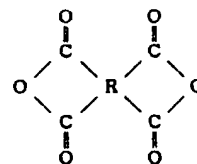
本発明で使用するポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリ(エチレンテレフタ

レートをシクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート/ブチレンドデカジオエート)共重合体などである。これらのポリエステル樹脂は単独でも混合しても使用することができる。本発明で使用し得るテトラカルボン酸二無水物は次式からなる。

ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4'-スチルベンジカルボン酸、4,4'-ビスフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸、2,6-ナフ

レート/シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート/ブチレンドデカジオエート)共重合体などである。これらのポリエステル樹脂は単独でも混合しても使用することができる。

本発明で使用し得るテトラカルボン酸二無水物は次式からなる。



(ただし、Rは4価の基で、芳香族、脂肪族、環状脂肪族、芳香族と脂肪族の組合わせ、または、それらの置換された基である。)

本発明で使用するテトラカルボン酸二無水物の具体例は、ピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

2,3,3,4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ペリレン3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン二無水物、エチレングリコールビストリメリテイト、ビスクロ(2,2,2)オクト7エン2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物およびエチレンテトラカルボン酸二無水物などがあり、これらは単独でも、2種類以上を混合しても用いることができる。これらの化合物の中では、ピロメリット酸二無水物、3,3,4,4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などが好ましい。

繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、ホウ素繊維、ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、しんちゅう、マグネシウムなどの金属繊維、およびポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂などの有機質繊維、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、すず、鉛、ステンレス、アルミニウム、金、銀などの金属粉末、ヒュームドシリカ、ケイ酸アルミニウム、ガラスビーズ、カーボンブラック、石英粉末、タルク、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、ケイソウ土などがある。繊維状物質は平均繊維径が5~50 μ m、繊維長が50 μ m~30mmのものが使用できる。これらの強化材、充填剤は公知のシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤で表面処理したものも使用できる。これらの強化材、充填剤は、単独でも2種類以上を混合しても用いることができる。

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール、ハイドロキノン、チオエーテル、ホスファイト類およびこ

本発明の樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂5~95重量部、より好ましくは15~85重量部、(B)ポリエステル樹脂95~5重量部、より好ましくは85~15重量部からなる混合物100重量部に対して、(C)テトラカルボン酸二無水物0.01~5重量部、より好ましくは0.02~2重量部、を配合することにより構成される。ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との配合割合が前記範囲を外れるとそれぞれの長所がなくなるので好ましくない。テトラカルボン酸二無水物の配合量がポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との合計量100重量部に対して、0.01重量部より少ない場合は、両樹脂の分散性が悪くなり、樹脂組成物に割離性が生じ好ましくない。また、5重量部以上の場合、樹脂組成物の機械的強度が低下するため、好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、その成形性、物性を損なわない範囲で各種強化材や充填剤の添加が可能である。強化材、充填剤の具体例としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ

これらの置換体など、また、ヨウ化銅などの銅化合物などの酸化防止剤や熱安定剤、レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤、ステアリン酸およびその塩、ステアリルアルコールなどの離型剤、ハロゲン系、メラミンあるいはシアヌル酸系の難燃剤、難燃助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリアルキレングリコールなどの帯電防止剤、結晶化促進剤、染料、顔料などの添加剤を一種以上添加することも可能である。

また、少量のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルエラストマー、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を添加することもできる。

本発明樹脂組成物の製造方法は、押出機、パン

バリミキサー、ニーダーなどの通常の溶融混練加工装置によって行うことができ、さらに、射出成形、圧縮成形、押出成形などによって各種用途の成形品に加工することができる。

本発明の樹脂組成物は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂およびテトラカルボン酸二無水物を三者同時あるいはそれぞれ二成分を予備混合したり、または予備混合をせずに一軸混練押出機、二軸混練押出機、バンバリーミキサー、ニーダーなどの通常の溶融混練加工装置に供給し、使用する樹脂の融点以上の温度、350℃以下の温度で溶融混練することによって容易に製造できる。さらに、射出成形、圧縮成形、押出成形などによって各種用途の成形品に加工することができる。

【実施例】

実施例および比較例に記載する引張強度、引張破断伸び、曲げ強度、曲げ弾性率および吸水率、さらば成形品の剥離性の有無の測定は次の方法によって行った。

1) 引張強度および引張破断伸び

を280℃の温度で二軸押出機を用い、溶融混合してペレットを製造した。このペレットを乾燥した後、このペレット5kgとUBEナイロン1022B(宇部興産社製、ナイロン66)2.4kgとを二軸押出機を使用して、280℃の温度で溶融混合し、ペレットを製造した。得たペレットを真空乾燥した後、射出成形によりシリンドー温度280℃、金型温度80℃の条件で、各種物性測定用試験片を成形した。引張強度は、550Kgf/cm²、引張破断伸び209%、曲げ強度740Kgf/cm²、曲げ弾性率19700Kgf/cm²、吸水率0.25%であり、剥離性は見られなかった。

実施例2～5、比較例1～3

KODAR PCTG6763(イーストマン・ケミカル社製、グリコール成分がシクロヘキサンジメタノール約35モル%、エチレングリコール約65モル%のポリエステル樹脂)、PET1207(ユニチカ社製、ポリエチレンテレフタレート)、タフベツトN1200(三菱レイオン

ASTM D 638に準じて測定した。

(単位 Kgf/cm²)

2) 曲げ強度および曲げ弾性率

ASTM D 790に準じて測定した。

(単位 Kgf/cm²)

3) 吸水率

ASTM D-570に準じ、23℃の水中に24時間浸漬したテストピースを測定した。

(単位 重量%)

4) 成形品の剥離性の有無

射出成形で成形した引張強度測定用テストピースのゲート口を射出方向に引張って切斷した際、テストピース面での剥離現象発生の有無を肉眼で観察し、判定した。

実施例1

KODAR PCTG10179(イーストマン・ケミカル社製、グリコール成分がシクロヘキサンジメタノール約82モル%、エチレングリコール約18モル%のポリエステル樹脂)6.74kgとピロメリット酸二無水物0.034kgと

社製、ポリブチレンテレフタレート)、UBEナイロン2020B(宇部興産社製、ナイロン66)ピロメリット酸二無水物を表1に示す組成割合でドライブレンドした後、二軸押出機を使用して、280℃で溶融混合し、ペレットを製造した。得たペレットを真空乾燥した後、射出成形によりシリンドー温度285℃、金型温度80℃の条件で、各種物性測定用試験片を成形し、それぞれの物性を測定した。結果を表1に示す。

(以下、余白)

実施例6～9

UBEナイロン1013B(宇部興産社製、ナイロン6)、KODAR PETG6763、3,3,4,4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)およびガラス繊維(旭ファイバーグラス社製、長さ3mm、CS-03-MA-411)を表2の配合量にした以外は、実施例2～5と同様の操作を行って、試験片を作成し、物性を測定した。結果を表2に示した。

(以下、余白)

表 1

項 目	(単位)	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
UBEナイロン2020B (重量部)		55	70	50	50	55	50	50
KODAR PETG 6763 (重量部)		45	30	50	50	45	50	50
PET1207 (重量部)								
タフベレットN1200 (重量部)								
ピロマリット酸二無水物 (重量部)		0.5	1.0	0.6	0.5			
引張強度 (Kgf/cm ²)		695	770	630	635	670	600	605
引張延伸率 (%)		215	105	78	63	145	26	3
曲げ強度 (Kgf/cm ²)		1005	1100	905	870	945	865	860
曲げ延伸率 (Kgf/cm ²)		25800	27300	24800	25100	24800	23400	24200
吸水率 (重量%)		0.5	0.6	0.5	0.6	0.55	0.56	0.68
剥離性		無	無	無	無	有	有	有

表 2

項 目	(単位)	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
UBEナイロン1013B (重量部)		60	30	50	30
KODAR PETG 6763 (重量部)		40	70	50	70
BPDA (重量部)		0.6	0.35	1.4	0.5
ガラス繊維 (重量部)		—	—	35	35
引張強度 (Kgf/cm ²)		645	520	1630	1320
引張延伸率 (%)		220	270	28	25
曲げ強度 (Kgf/cm ²)		906	780	2430	1990
曲げ延伸率 (Kgf/cm ²)		24600	20300	81000	76500
吸水率 (重量%)		0.55	0.3	0.35	0.23
剥離性		無	無	無	無

[発明の効果]

ポリアミド樹脂5～95重量部およびポリエステル樹脂95～5重量部からなる混合物100重量部に対してテトラカルボン酸二無水物0.01～5重量部を添加することにより、低吸水性で、機械的強度に優れかつ剥離性のない樹脂組成物を容易に得ることができる。

特許出願人 宇部興産株式会社